



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 40 623 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 40 623.0
㉔ Anmeldetag: 31. 10. 95
㉕ Offenlegungstag: 7. 5. 97

㉖ Int. Cl.⁶:
C 08 K 7/00
C 08 K 9/04
C 08 K 3/00
C 08 J 3/20
C 08 J 5/00
C 04 B 35/00
C 04 B 26/02
C 09 D 201/00
C 09 D 7/12
// C 08 K 3/22, 3/36,
C 08 J 3/215, 3/24,
B 05 D 7/00

DE 195 40 623 A 1

㉚ Anmelder:
Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

㉛ Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

㉜ Erfinder:
Schmidt, Helmut, 66130 Saarbrücken-Güdingen, DE;
Arpac, Ertugrul, Antalya, TR; Krug, Herbert, 66346
Püttlingen, DE; Mennig, Martin, 66287 Fischbach,
DE; Ahmad, Zahoor, Prof. Dr., Islamabad, PK

㉞ Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil und dadurch erhältliche Kompositmaterialien

㉟ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil beschrieben, bei dem man einer Matrix gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Füllstoffteilchen mit Affinität zur Matrixphase und einer Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm in einer Menge von mindestens 5 Volumenprozent so einverleibt, daß die Füllstoffteilchen in im wesentlichen agglomeratfreiem Zustand in der Matrixphase verteilt werden. Die durch dieses Verfahren erhältlichen Kompositmaterialien weisen vorzugsweise mindestens 30 Volumenprozent der Matrixphase in Form einer die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle auf, die sich vom Rest der Matrixphase hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften unterscheidet. Durch den hohen Anteil von Grenzflächenphasen in diesem Kompositmaterial werden diesem Material Eigenschaften verliehen, die sich von denjenigen eines entsprechenden Kompositmaterials mit geringem bzw. ohne Grenzflächenanteil signifikant unterscheiden.

DE 195 40 623 A 1

In den frühen 80er Jahren wurde festgestellt, daß nanokristalline Kristalle, wenn sie kompaktiert sind, über ein relativ hohes Grenzflächenvolumen verfügen, das den Werkstoffen besondere Eigenschaften verleiht. Dies wurde jedoch nur für Materialien gefunden, die als einzige Phase eine nanokristalline Phase enthalten, bei der sich die nanokristallinen Teilchen mehr oder weniger berühren. Neben Metallen wurden auch anfängliche Untersuchungen an nanokristallinen Keramiken durchgeführt, bei denen jedoch ähnliche Effekte nicht festgestellt wurden, wenn man von einigen vorläufigen Resultaten absieht, die auf eine erhöhte Deformierbarkeit hindeuteten. Bisher wurden ähnliche Phänomene an Kompositmaterialien mit nanoskaligem Aufbau nicht festgestellt, besonders nicht bei Kompositen, in denen die Matrixphase polymerähnliche Strukturen aufweist. Es ist zwar z. B. bekannt, daß an Grenzflächen zwischen Polymeren und Metallen durch die Wirkung der Grenzfläche Abweichungen von der Kontinuumsstruktur des Polymeren auftreten; die Grenzflächenvolumina bei den üblichen Werkstoffen sind jedoch zu gering, um in irgendeiner Weise das Eigenschaftsprofil, das sich mehr oder weniger additiv aus den einzelnen Komponenten zusammensetzt, zu verändern. Bei gefüllten Polymeren üblicher Art, bei denen Grenzflächen zwischen den Füllstoffteilchen und den Polymeren auftreten, konnte bisher kein nennenswerter Einfluß der Grenzflächen auf die Werkstoffeigenschaften festgestellt werden. Bei Verwendung nanoskaliger Füllstoffe (z. B. disperse Kieselsäure) wurden bisher derartige Effekte ebenfalls nicht festgestellt, vermutlich weil die verwendeten Volumenfüllgrade zur Erzeugung von Grenzflächeneinflüssen nicht ausreichten oder die Grenzflächen keine geeignete Struktur aufwiesen oder die Agglomerationsgrade zu hoch waren. Selbst bei gezielten Untersuchungen zur Herstellung von Nanokompositen in anorganisch-organischen Systemen, bei denen postuliert wurde, daß spezielle Grenzflächen aufgetreten sind, wurden keine entsprechenden Effekte gefunden.

Überraschenderweise können erfindungsgemäß Werkstoffe bereitgestellt werden, die sich vom Stand der Technik durch einen sehr hohen Anteil an nanoskaligen Teilchen unterscheiden und die gegebenenfalls auch durch eine bestimmte Grenzflächenausgestaltung einen deutlichen Einfluß der Grenzflächen auf Werkstoff- und Materialeigenschaften haben. An derartigen Werkstoffen werden Abweichungen von den zu erwartenden Eigenschaften gefunden, die nur auf Grenzflächenphasen zurückgeführt werden können. Bestimmt man z. B. den Ausdehnungskoeffizienten bestimmter derartiger Systeme, so stellt man fest, daß dieser deutlich stärker reduziert wird, als dies durch den additiven Effekt von Matrix und Füllstoff zu erklären wäre. Ähnlich verhält es sich mit dem Elastizitätsmodul oberhalb von T_g , der als Funktion des Füllgrades deutlich nichtlinear erhöht wird, d. h. der E-Modul liegt auf einem wesentlich höheren Niveau, als dies bei gefüllten Polymeren mit ähnlichen Volumenfüllgraden gefunden wird.

Ähnliche Auswirkungen werden auch auf die Temperaturlage des Transformationsbereiches beobachtet. Füllt man z. B. Aramidssysteme mit ZrO_2 , so verschiebt sich der Transformationsbereich aus dem Bereich von $300^\circ C$ in den Bereich von $400^\circ C$, und das bei Volumenfüllgraden im Bereich von 10%, was mit einer "Füllung" der Polymermatrix mit anorganischen Füllstoff im üblichen Sinn nicht zu erklären ist. Ähnliche Ergebnisse

wurden mit SiO_2 -gefüllten Methacrylatpolymeren oder Methacrylat-Epoxy-Copolymeren gefunden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Komposite herzustellen, deren Verhalten nicht wie üblich additiv durch die Eigenschaften der beiden Komponenten (z. B. anorganische dispergierte Phase einerseits und organische oder organisch modifizierte anorganische Matrix andererseits) bestimmt wird, sondern durch die Grenzflächenphase. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden werden zu wollen, wird angenommen, daß die Grenzflächenphase über eine Struktur mit höherem Ordnungsgrad als die umgebende Matrix verfügt. Eine direkte Strukturanalyse ist derzeit noch nicht möglich, da es keine Methoden gibt, mit denen diese Strukturen im fertigen Komposit präzise nachgewiesen werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil, bei dem man einen nanoskaligen Füllstoff in einer polymeren Matrix dispergiert und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Matrix gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Füllstoffteilchen mit Affinität zur Matrixphase und einer Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm in einer Menge von mindestens 5 Volumenprozent so einverleibt, daß die Füllstoffteilchen in im wesentlichen agglomeratfreiem Zustand in der Matrixphase verteilt werden.

Durch dieses Verfahren erhältliche Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die wesentlichen Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind somit, daß die in einer bestimmten Mindestmenge in die Matrixphase einzuverleibenden nanoskaligen Füllstoffteilchen eine Affinität zur Matrixphase aufweisen und daß sie agglomeratfrei in der Matrixphase verteilt werden. Nur so kann sichergestellt werden, daß in den Kompositmaterialien ein hoher Grenzflächenanteil vorliegt, d. h. ein hoher Prozentsatz der Matrixphase an der Bildung von Grenzflächenphasen teilnimmt, die sich von dem Rest der Matrixphase (deren Struktur derjenigen einer ungefüllten Matrix gleicht) in ihrer Struktur und in ihren Eigenschaften unterscheiden. Diese Grenzflächenphasen umgeben die Füllstoffteilchen gleichsam wie eine Hülle. Ihr Anteil kann bei organischen Polymeren als Matrix z. B. dadurch bestimmt werden, daß man die Matrix des Kompositmaterials unter Umgebungsbedingungen mit einem Lösungsmittel für die Matrixphase so weit wie möglich löst. Der Teil der Matrixphase, der sich nicht mehr lösen läßt, stellt die Grenzflächenphase dar, d. h. den Teil der Matrix, der mit den Füllstoffteilchen in (starke) Wechselwirkungen getreten ist. Bei diesen Wechselwirkungen kann es sich sowohl um kovalente Bindungen zwischen an den Oberflächen der Füllstoffteilchen befindlichen Gruppen (die auch von einem gegebenenfalls eingesetzten Oberflächenmodifizierungsmittel stammen können) und damit reaktiven Gruppen in den Matrix-Molekülen als auch um nicht-kovalente Wechselwirkungen wie beispielsweise Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und elektrostatische Anziehung handeln. Somit ist unter dem Begriff "Affinität zur Matrixphase" die Fähigkeit der Füllstoffteilchen zu verstehen, mit den Molekülen der Matrixphase die oben genannten oder ähnliche Wechselwirkungen einzugehen, die stark genug sind, um eine gewisse Orientierung der Matrix-Moleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft der Oberflächen der Füllstoffteilchen zu bewirken und gleichzeitig für eine Bindung oder zumindest eine starke Anziehung zwischen

der Oberfläche der Füllstoffteilchen und den Molekülen der Matrixphase zu sorgen. Diese Affinität zwischen Füllstoffteilchen und Matrixphase sorgt auch dafür, daß die Füllstoffteilchen im wesentlichen isoliert voneinander, d. h. ohne Bildung von Agglomeraten aus mehreren Primärteilchen, in der Matrixphase vorliegen. Dies gewährleistet, daß die Kontaktfläche zwischen Füllstoffteilchen und Matrixphase — und somit auch die Grenzflächenphase — unter den gegebenen Bedingungen maximal wirkt.

Wie bereits oben erwähnt, wurde erfindungsgemäß überraschenderweise gefunden, daß man bei agglomeratfreiem Einbau nanoskaliger Teilchen in organische bzw. organisch modifizierte anorganische polymere Matrices einen bis dahin unbekannten qualitativen Sprung in z. B. den mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften erzeugen kann, der die Gebrauchseigenschaften derartiger Kompositmaterialien nachhaltig verbessert.

Entscheidend dafür ist, daß man den nanoskaligen Füllstoff nicht als agglomeriertes Pulver sondern in Form einer stabilisierten, (im wesentlichen) agglomeratfreien Suspension in die Matrixphase integriert und (gegebenenfalls durch eine geeignete Oberflächenmodifikation der Teilchen) den agglomeratfreien Zustand auch im endgültigen Kompositmaterial beibehält. Dies geschieht z. B. durch eine Anpassung der Polarität von Matrix und Füllstoffteilchen. Auf diese Weise treten Matrix und Füllstoffteilchen aber auch in relativ starke Wechselwirkungsbeziehungen, die zu Grenzflächenstrukturen im fertigen Kompositmaterial führen, die vermutlich für die beobachteten qualitativen Eigenschaftsänderungen verantwortlich sind. Hilfreich kann auch die Verwendung mechanischer Kräfte wie z. B. Scherwirkung bei gleichzeitiger Anwendung oberflächenmodifizierender Substanzen sein. Der nanodisperse Einbau wirkt sich vermutlich in zweifacher Weise aus: Zum einen führt er zu Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Matrix, die das Matrixmaterial an den inneren Grenzflächen zu den Partikeln verändern und so zur inneren Grenzflächenstruktur mit neuen Eigenschaften führen. Zum anderen wird durch den nanoskaligen Einbau bewirkt, daß der Volumenanteil dieser inneren Grenzflächen am gesamten Kompositmaterial durch die große Oberfläche der Nanopartikel so groß wird, daß die den Grenzflächen(bereichen) zuzuschreibenden Eigenschaftsänderungen auch makroskopisch deutlich beobachtbar werden.

Diese Art der Nanokompositierung erreicht man z. B. dadurch, daß man entweder von naturgemäß agglomerierten Pulvern ausgeht und durch Dispergierung in einem geeigneten (matrixfremden) Medium die weichen Agglomerate dauerhaft bricht (z. B. unter Verwendung von Methacrylsäure(estern)) oder daß man von vornherein stabilisierte nanoskalige Suspensionen (z. B. Kieselsole) einsetzt. Auch hier ist jedoch entscheidend, daß man (z. B. durch geeignete Oberflächenmodifizierung) den agglomeratfreien Zustand im fertigen Kompositmaterial aufrechterhält, um die oben beschriebene kausale Kette zur Erzeugung der neuen Eigenschaften zu realisieren.

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie durch eine innere Grenzflächenphase neue mechanische und thermomechanische Eigenschaften ausweisen, z. B. einen verringerten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine erhöhte Temperaturbeständigkeit, und ihre optischen Eigenschaften durch die Nanopartikel in weiten

Bereichen einstellbar sind; insbesondere ist es möglich, trotz hohem Füllgrad völlig transparente Kompositmaterialien zu realisieren.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Materialien für die Matrixphase eignen sich beliebige bekannte organische und anorganische polymere Substanzen. Auch organisch modifizierte anorganische Polykondensate sind als Matrixphase einsetzbar.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders vorteilhaft einsetzbare Matrix-Materialien sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polyacrylamide, Polycarbamide, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral, entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyacrylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphe-nylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide, Fluorpolymere, Polysiloxane, Organopolysiloxane oder mit Metallen und Übergangsmetallen gebildete Heteropolysiloxane, wie sie z. B. in den EP-A-36648 und EP-A-223067 beschrieben sind, sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Polymere, soweit sie miteinander verträglich sind. Anstelle der genannten Polymere können auch deren Oligomere und/oder Vorstufen (Monomere) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden nanoskaligen Füllstoffteilchen sind vorzugsweise (zumindest partiell) anorganischer Natur.

Bei den nanoskaligen anorganischen Teilchen handelt es sich z. B. um Oxide wie CaO, ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, PbO, Al₂O₃, In₂O₃ und La₂O₃; Sulfide wie CdS und ZnS; Selenide wie GaSe, CdSe oder ZnSe; Telluride wie ZnTe oder CdTe; Halogenide wie NaCl, KCl, BaCl₂, AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, Cdl₂ oder PbI₂; Carbide wie CeC₂; Arsenide wie AlAs, GaAs oder CeAs; Antimonide wie InSb; Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ oder Ti₃N₄; Phosphide wie GaP, InP, Zn₃P₂ oder Cd₃P₂; Carbonate wie Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, SrCO₃ und BaCO₃; Carboxylate, z. B. Acetate wie CH₃COONa und Pb(CH₃COO)₄; Phosphate; Sulfate; Silicate; Titanate; Zirkonate; Aluminate; Stannate; Plumbate und entsprechende Mischoxide, z. B. binäre, tertiäre oder quaternäre Kombinationen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃. Ebenfalls geeignet sind z. B. Mischoxide mit Perowskit-Struktur wie BaTiO₃ oder PbTiO₃. Außerdem können organisch modifizierte anorganische Teilchen wie z. B. partikuläre Polymethylsiloxane, methacrylfunktionisierte Oxidpartikel und Salze der Methylphosphorsäure verwendet werden. Es können aber auch Metallkolloide verwendet werden, die üblicherweise über die Reaktion von Metallsalzen und Oberflächenmodifizierung mit Liganden wie Aminosilanen, Mercaptosilanen usw. hergestellt werden können (z. B. Au, Ag, Pt, Cu, Co, Ni, Pd).

Die Herstellung dieser nanoskaligen Partikel kann auf übliche Weise erfolgen, z. B. durch Flammhydrolyse, Flammpyrolyse und Plasmaverfahren [siehe A.N. Dubrovina et al., Kristallografiya, 26 (1981) 637—639], Kolloidtechniken [siehe E. Matijevic, "Preparation and Interaction of Colloids of Interest in Ceramics" in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", Hsg.: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York (1988) 429, und andere Publikationen von E. Matijevic et al.], Sol-Gel-Prozesse [siehe R. Naß, H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 329—333; M.A. Anderson et al., Journal of Membrane Science, 39 (1988) 243—258], kontrollierte Nucleations- und Wachstums-

prozesse [siehe z. B. L. Spanhel und M.A. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 113 (1991) 2826–2833; Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York 1979], MOCVD-Verfahren [siehe G.B. Springfellow "Organometallic Vapor Phase Epitaxy; Theory and Practice", Academic Press, New York (1989), Emulsionsverfahren [siehe DE 4118185 A1] und die in den DE 41 30 550 A1 und DE 41 33 621 A1 beschriebenen Verfahren.

Die nanoskaligen Partikel haben eine Teilchengröße von maximal 200 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und insbesondere 5 bis 20 nm. Sie bestehen vorzugsweise aus anorganischen Materialien mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wobei Materialien mit einem Ausdehnungskoeffizienten $< 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ besonders bevorzugt sind. Einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ haben z. B. SiO_2 -Partikel, die beim Dispergieren in der polymeren Matrix den zusätzlichen Vorteil einer thixotropen Wirkung besitzen. Dieser thixotrope Effekt beruht vermutlich auf der Ausbildung eines perkolierenden Gerüsts, bei dem die Partikel miteinander in Berührung sind. Die viskositätsverändernden Eigenschaften der nanoskaligen Teilchen lassen sich durch geeignete Oberflächenmodifizierung einstellen. Besonders bevorzugt sind stabilisierte kolloidale, nanodisperse Sole von anorganischen Teilchen wie z. B. Kieselsole der Fa. BAYER, SnO_2 -Sole der Fa. Goldschmidt, TiO_2 -Sole der Fa. MERCK, SiO_2 -, ZrO_2 -, Al_2O_3 -, Sb_2O_3 -Sole der Fa. Nissan Chemicals oder Aerosildispersionen der Fa. DEGUSSA.

Der Volumenanteil der nanoskaligen Teilchen in dem Kompositmaterial beträgt gewöhnlich 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% und insbesondere 15 bis 20 Vol.-%, bezogen auf Füllstoff plus Matrix.

Zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Teilchen können z. B. Stoffe verwendet werden, die mehrere Funktionen (z. T. parallel) erfüllen können. Sie können z. B.

1. Die Agglomeration der Teilchen bei der Kompositionsherstellung verhindern;
2. Das rheologische Verhalten der Komposite auch bei sehr hohen Füllgraden (z. B. $\geq 20 \text{ Vol. -\%}$) durch Einstellen der Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen und der Matrix und/oder anderen benachbarten Teilchen den Erfordernissen anpassen;
3. Trotz sehr hoher Füllgrade die Transparenz des Füllstoffs vor allem im VIS-NIR-Bereich aufrechterhalten;
4. Durch Reaktionen mit der Matrix und/oder anderen Teilchen die mechanischen, thermomechanischen und die adhäsiven bzw. kohäsiven Eigenschaften der Kompositmaterialien im fertigen (ausgehärteten) Zustand in weiten Bereichen einstellen.

Als Oberflächenmodifikator wird vorzugsweise eine oberflächenmodifizierende niedrigmolekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Füllstoffteilchen vorhandenen Gruppen und der polymeren Matrix reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann, eingesetzt. Zu diesem Zweck eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugsweise nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist. Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und weisen vorzugsweise

nicht mehr als insgesamt 15, insbesondere nicht mehr als insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome, auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen müssen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen des jeweils eingesetzten nanoskaligen Teilchen und darüber hinaus auch nach der gewünschten Wechselwirkung mit der Matrix. So kann z. B. zwischen den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der Füllstoffteilchen eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Lewis stattfinden (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre) Aminogruppen und C–H-acide Gruppierungen. Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

Demgemäß sind Beispiele für bevorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure) sowie deren Ester (vorzugsweise C_1 – C_4 -Alkylester) und Amide, z. B. Methylmethacrylat.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind quartäre Ammoniumsalze der Formel $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4 + \text{X}^-$ worin R^1 bis R^4 gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen und X^- für ein anorganisches oder organisches Anion steht; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{--}_n\text{NH}_n$, worin $n = 0, 1$ oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und Butyl) und Ethylenpolyamine (z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin etc.); Aminosäuren; Imine; β -Dicarboxylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure- C_1 – C_4 -alkylester; Silane, insbesondere Organoalkoxysilane, wie z. B. diejenigen, die zur Oberflächenmodifizierung von kolloidaler Kieselsäure eingesetzt werden (z. B. solche der allgemeinen Formel $\text{R}_4\text{--}_m\text{Si}(\text{OR}')_m$ worin die Gruppen R und R' unabhängig voneinander C_1 – C_4 -Alkyl darstellen und m 1, 2, 3 oder 4 ist); und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte organische Gruppen substituiert ist.

Zur elektrostatischen Stabilisierung der nanoskaligen Füllstoffteilchen können z. B. auch die für diesen Zweck bekannten Verbindungen wie z. B. NaOH, NH_3 , KOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$ eingesetzt werden, sofern sie mit der polymeren Matrix verträglich sind.

Die fertigen Polymere (und/oder deren Ausgangsmaterialien) für die Matrix, die nanoskaligen Füllstoffteilchen und (gegebenenfalls) die oberflächenmodifizierenden Stoffe können entweder als solche oder vorzugsweise als Lösung in einem organischen Lösungsmittel und/oder in Wasser eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Butanol, Keto-

ne wie Aceton, Ester wie Ethylacetat, Ether wie Tetrahydrofuran und aliphatische, aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol und Chloroform.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Kompositmaterialien kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Beispielsweise kann man die nanoskaligen Partikel in einem der oben genannten Lösungsmittel und/oder einer der oben genannten polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen dispergieren, z. B. unter Rühren oder mittels Ultraschall. Die erhaltene Dispersion wird dann mit dem Polymer (bzw. dessen Ausgangsmaterialien) für die Matrix entweder als solchem oder verdünnt mit einem Lösungsmittel vermischt. Das zum Verdünnen verwendete Lösungsmittel ist entweder identisch mit dem für die Dispersion verwendeten Lösungsmittel oder damit mischbar. Selbstverständlich können die nanoskaligen Partikel auch in einer Lösung des Polymers oder dessen Ausgangsmaterialien dispergiert werden. Alternativ können das Polymer bzw. die das Polymer liefernden Verbindungen in einer stabilisierten Dispersion (wässrig oder nichtwässrig) der nanoskaligen Teilchen gelöst oder gemischt werden, gegebenenfalls unter Zusatz der oberflächenmodifizierenden Stoffe.

Im Falle der Verwendung von (organischen) polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen enthält das Kompositmaterial ferner einen Polymerisations-, Polyadditions- und/oder Polykondensationskatalysator, der die Vernetzung und Härtung thermisch und/oder photochemisch induzieren kann (kollektiv als "Vernetzungsinitiator" bezeichnet).

Als Photoinitiatoren können z. B. die im Handel erhältlichen Starter eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzylidimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Als thermische Initiatoren kommen u. a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Der Vernetzungsinitiator wird, wenn eingesetzt, gewöhnlich in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die genannte Zusammensetzung, angewandt.

Zur Erhöhung der Viskosität oder zur Herstellung lösungsmittelfreier Composite können die Lösungsmittel teilweise oder vollständig entfernt werden.

Das fertige Kompositmaterial kann dann in üblicher Weise weiterverarbeitet werden, z. B. durch Bildung eines Formkörpers oder Auftragen auf ein Substrat in Form einer Beschichtung, gegebenenfalls gefolgt von einer Trocknung und/oder Härtung.

Falls das Kompositmaterial eine vernetzbare Verbindung enthält, wird diese in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Vernetzungsinitiators thermisch und/oder durch Bestrahlung (z. B. mit einer UV-Lampe oder einem Laser) vernetzt und gehärtet.

Die Härtungsbedingungen (Temperatur, UV-Wellenlänge etc.) richten sich nach den Zerfallsbedingungen des Vernetzungsinitiators.

In dem durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Kompositmaterial liegen vorzugsweise mindestens 30 Volumenprozent der Matrixphase in Form einer Grenzflächenphase, d. h. einer die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle vor, die sich vom Rest der Matrixphase hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften unterscheidet. Besonders bevorzugt macht die Grenzflächenphase mindestens 50 und insbesondere mindestens 75 Volumenprozent der gesamten Matrixphase aus. Noch bevorzugter ist ein Anteil der Grenzflächenphase an der Matrixphase von mindestens 90 und insbesondere mindestens 95 Volumenprozent.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch in irgendeiner Weise zu beschränken.

Beispiel 1

8,05 ml kolloidales, wässriges Kieselöl (NISSAN-Snowtex, 50 Gewichtsprozent SiO₂, Teilchengröße ca. 20 nm) werden mit 10,5 ml Tetraethoxysilan (TEOS) stark gerührt und anschließend werden 0,212 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. In einer exothermen Reaktion wird die zweiphasige Mischung durch gebildetes Ethanol in ca. 2 bis 4 Minuten einphasig. Etwa 2 Minuten nach erfolgter Homogenisierung werden 15,26 ml γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) zugeetzt und es wird 2 weitere Stunden gerührt. Daraufhin werden zwecks Verdünnung 30 ml Ethanol zugesetzt. Vor der Verwendung der resultierenden Mischung als Beschichtungszusammensetzung werden 0,56 ml Methylimidazol als Starter der Epoxy-Vernetzung zugesetzt. Mit der resultierenden Zusammensetzung werden Polycarbonat-Platten (10×10 cm; Bayer-Apec HT) durch Rakeln beschichtet (Schichtdicke 20 bis 50 μ m) und die resultierende Beschichtung wird bei 160°C 6 Stunden lang thermisch verdichtet.

Die Beschichtung zeigt vor schwarzem Hintergrund bei Auflicht eine leichte Trübung. Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 3 bis 4%.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden anstelle von Methylimidazol 5 ml einer Mischung von 94,2 ml γ -Aminopropyltriethoxysilan (APTES) und 60,27 ml alkoholischem SiO₂-Sol (NISSAN, MA-ST, 30 Gewichtsprozent SiO₂, Teilchengröße etwa 10 nm) als Starter der Epoxy-Vernetzung eingesetzt (Zwei-Komponentensystem).

Die resultierenden Beschichtungen zeigen vor schwarzem Hintergrund bei Auflicht eine leichte Trübung. Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 4 bis 5%.

Beispiel 3

20 ml APTES und 20 ml alkoholisches SiO₂-Sol (siehe Beispiel 2) werden gemischt und 2 Stunden lang gerührt. Anschließend werden 7,43 g Pyromellitsäuredianhydrid und 1,4 ml Wasser zugegeben. Die anfangs zähe Masse verflüssigt sich innerhalb weniger Minuten und kann zum Beschichten verwendet werden. Die Beschichtung und Verdichtung erfolgen wie in Beispiel 1.

Die resultierenden Beschichtungen sind klar, gelblich und zeigen eine Photochromie von gelblich nach grün im Sonnen- und UV-Licht.

Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 4 bis 5%.

Beispiel 4

a) Herstellung von nanoskaligen TiO_2 -Teilchen (in alkoholischen Lösungsmitteln)

57,10 g n-BuOH werden in einem 250 ml Rundkolben mit 51,73 g Tetraethyltitanat versetzt. Zwecks Hydrolyse und Kondensation des Titanalkoxids gibt man der Mischung langsam 5,55 g HCl (37 Gewichtsprozent) zu und rührt danach 5 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung tropfenweise mit 3,76 g konzentrierter Perchlorsäure (60 Gewichtsprozent) und rührt danach weitere 10 Minuten. Der niedrigviskosen, klaren Mischung tropft man 9,82 g Aluminiumtributanolat zu.

b) Herstellung einer wäßrigen Böhmit-Suspension

In einem 100 ml Rundkolben legt man 66,42 g 0,1 M HCl vor und gibt dann portionsweise 6,64 g Böhmit (Disperal Sol P3, Fa. Condea) zu. Anschließend wird die Suspension ca. 20 Minuten lang mit Ultraschall behandelt.

c) Herstellung eines Beschichtungssols

In einem 250 ml Rundkolben werden 16,96 g Phenyltriethoxysilan, 83,46 g GPTS und 29,47 g TEOS gemischt und dann mit 16,53 g wäßriger Böhmit-Suspension (siehe (b) oben) versetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf ihr unter Eiskühlung das wie oben unter (a) hergestellt alkoholische TiO_2 -Sol zugetropft wird. Die resultierende Mischung wird noch 2 Stunden unter Eiskühlung gerührt und dann mit 56,53 g Böhmit-Suspension versetzt.

Das transparente Beschichtungssol wird über Standardbeschichtungsverfahren wie z. B. Schleuder-, Tauch- und Sprühbeschichtung auf Kunststoffsubstrate aufgebracht. Die Aushärtung des Beschichtungsmaterials erfolgt thermisch bei 90 bis 150°C.

Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g Auflagegewicht) beträgt weniger als 2%.

Beispiel 5

γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) wird mit 30 Gewichtsprozent Böhmit versetzt und anschließend stöchiometrisch mit 0,1 n HCl vorhydrolysiert. Nach ca. zwanzigstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die anfangs milchige Suspension klar und es entsteht ein transluzentes Sol. Anschließend wird das Sol mit 2-Isopropoxyethanol im Verhältnis 1:1, bezogen auf die eingewogene Menge an MPTS, verdünnt, woran sich die Zugabe von Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) im Gewichtsverhältnis 1:2 bezogen auf MPTS anschließt. Schließlich wurden 2 Gewichtsprozent tert.-Butylperbenzoat bezogen auf MPTS + TEGDMA, zugesetzt. Mit der resultierenden Beschichtungszusammensetzung werden Polycarbonat-Platten durch Tauchbeschichtung in einer Schichtdicke von 8

bis 9 μm beschichtet. Die beschichteten Substrate werden 3 bzw. 20 Stunden bei 150°C im Trockenschrank ausgehärtet. Die Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (CS 10F, 500 g) beträgt ca. 4%. Die Ritzhärte ist etwa 12 g.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß MPTS durch GPTS ersetzt wird und kein TEGDMA eingesetzt wird (Schichtdicke 5 bis 6 μm).

Der Streulichtverlust beträgt etwa 2% und die Ritzhärte beträgt etwa 30 g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien mit hohem Grenzflächenanteil, bei dem man einen nanoskaligen Füllstoff in einer polymeren Matrix dispergiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß man der Matrix gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Füllstoffteilchen mit Affinität zur Matrixphase und einer Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm in einer Menge von mindestens 5 Volumenprozent so einverleibt, daß die Füllstoffteilchen in im wesentlichen agglomeratfreiem Zustand in der Matrixphase verteilt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen eine Teilchengröße von nicht mehr als 50 nm und insbesondere nicht mehr als 20 nm aufweisen.

3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen der Matrix in einer Menge von mindestens 10 und insbesondere mindestens 15 Volumenprozent einverleibt werden.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein organisches oder ein organisch modifiziertes anorganisches Polymer bzw. Polykondensat ist.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen von anorganischer Natur sind und insbesondere auf Oxiden von Si, Ti, Zr, Al, Sn und/oder Sb basieren.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Matrix in Anwesenheit der Füllstoffteilchen herstellt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstoffteilchen in einer die Matrix und gegebenenfalls Oberflächenmodifizierungsmittel für die Füllstoffteilchen enthaltenden Lösung dispergiert und das Lösungsmittel entfernt.

8. Kompositmaterial, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Kompositmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 30 Volumenprozent der Matrixphase in Form einer die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle vorliegen, die sich vom Rest der Matrixphase hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften unterscheidet.

10. Kompositmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 und insbesondere mindestens 75 Volumenprozent der Matrixphase in Form der die Füllstoffteilchen umgebenden Hülle vorliegen.

11. Verwendung des Kompositmaterials nach irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10 zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -